

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-193139

(43)Date of publication of application : 30.07.1996

(51)Int.Cl.

C08J 5/24
B32B 15/08
B32B 17/04
C08L 63/00
C08L 79/08
H05K 1/03

(21)Application number : 07-005266

(71)Applicant : NIPPON STEEL CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 17.01.1995

(72)Inventor : OOMORI FUMIHIRO

NAKAJIMA KENJI
WATANABE TAKASHI

(54) PREPREG FOR PRINTED WIRING BOARD AND METAL-CLAD LAMINATE USING THE SAME

(57)Abstract:

PURPOSE: To prepare a prepreg for a printed wiring board which can be thermally press-bonded at a temp. of 200° C or below and has excellent heat resistance, dielectric properties and dimensional stability by impregnating a substrate with a compsn. comprising a particular polyimide resin and a thermosetting resin.

CONSTITUTION: A prepreg for a printed wiring board, comprising a substrate impregnated with a compsn. comprising a straight-chain polyimide resin and a thermosetting resin. The prepreg is prepared by a dry coating system using a solvent. The content ratio of the resin compsn. to the substrate in the prepreg is pref. (30:70) to (80:20). The glass transition temp. of the straight-chain polyimide resin, when it, together with the thermosetting resin, constitutes the resin compsn., is pref. in the range of from 60 to 170° C. Particularly pref., the polyimide resin is a silicone-modified polyimide resin, and the thermosetting resin is an epoxy resin. The substrate is made of pref. a glass fiber or an aramid fiber.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 06.09.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-193139

(43)公開日 平成8年(1996)7月30日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 08 J 5/24	CFG			
B 32 B 15/08 17/04	105 A	7148-4F A		
C 08 L 63/00 79/08	NKA LRC			

審査請求 未請求 請求項の数 6 OL (全 10 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平7-5266	(71)出願人 000006644 新日鐵化学株式会社 東京都中央区新川二丁目31番1号
(22)出願日	平成7年(1995)1月17日	(72)発明者 大森 史博 千葉県木更津市清見台3丁目2番5A-1
		(72)発明者 中島 賢二 千葉県千葉市美浜区磯辺6-2-15-207
		(72)発明者 渡辺 尚 千葉県木更津市畑沢南3-10-6
		(74)代理人 弁理士 成瀬 勝夫 (外2名)

(54)【発明の名称】 プリント配線板用プリプレグ及びそれを用いた金属張積層板

(57)【要約】

【目的】 200°C以下の熱圧着条件で接着でき、かつ耐熱性、誘電特性、寸法安定性に優れたプリプレグおよびこれを金属箔に熱圧着して得られる金属張積層板を提供することを目的とする。

【構成】 シリコーン変性ポリイミド樹脂等の直鎖型のポリイミド樹脂と熱硬化性樹脂からなる樹脂組成物を、ガラス繊維又はアラミド繊維等の基材に含浸してなるプリント配線板用プリプレグである。

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 直鎖型のポリイミド樹脂と熱硬化性樹脂からなる樹脂組成物を基材に含浸してなるプリント配線板用プリプレグ。

【請求項2】 樹脂組成物のガラス転移点が60～170℃であることを特徴とする請求項1記載のプリント配線用耐熱性プリプレグ。

【請求項3】 基材がガラス繊維又はアラミド繊維からなる基材であることを特徴とする請求項1又は2記載のプリント配線板用プリプレグ。

【請求項4】 樹脂組成物と基材の含有重量比が30／70～80／20であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載のプリント配線板用プリプレグ。

【請求項5】 直鎖型のポリイミド樹脂がシリコーン変性ポリイミド樹脂で、熱硬化性樹脂がエポキシ樹脂であることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載のプリント配線板用プリプレグ。

【請求項6】 請求項1～5のいずれかに記載のプリプレグの片面又は両面に金属箔を熱圧着してなる金属張積層板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、低温で圧着硬化でき、かつ耐熱性、誘電特性、寸法安定性に優れたプリプレグ及びこれと金属箔を熱圧着して得られるプリント配線板用の金属張積層板に関する。

【0002】

【従来の技術】プリント配線基板としては、従来より紙一フェノール樹脂、ガラス繊維一エポキシ樹脂からなる基板あるいはポリイミドフィルム、ポリエチレンテレフタレートフィルム等と金属箔を貼り合わせたものが用いられている。

【0003】また、プリント配線基板を積層して多層配線板を作成したり、異種の回路材料を複合化する工程においては、種々のプリプレグあるいは接着剤フィルムが用いられている。そして、このようなプリント基板用のプリプレグや金属張積層板の分野には紙にフェノール樹脂を含浸した基板、ガラス繊維等の織物にエポキシ系あるいはビスマレイミド系樹脂を含浸した基板が使用されてきた。

【0004】しかし、フェノール系又はエポキシ系のプリプレグは接着性は優れているが、耐熱性が不十分であり、熱圧着時の樹脂の染みだしが大きく、寸法安定性が劣る。また、ビスマレイミド系のプリプレグは耐熱性に優れるものの、可とう性が不十分であり、回路面の凹凸

への充填性が乏しい。

【0005】一方、これらの諸問題を解決する手段として、最近、ポリイミド系のプリプレグが提案されている。例えば特開平4-252234号公報に開示されている熱可塑ポリイミド樹脂を用いたプリプレグが知られている。しかし、このようなポリイミドは、銅あるいはポリイミドフィルム等の基材同士を満足できる接着強度で接着させるためには200℃以上の熱圧着温度を必要とするため、回路の酸化が発生し易く好ましくないと同時に、設備や作業性等の実用性の面でも難点がある。

【0006】更には、低温での熱圧着を行うため、シリコーンユニットを有するポリイミド樹脂とエポキシ樹脂よりも接着剤フィルムが提案されている（特開平6-200216号公報）。しかし、このようなフィルムは回路への充填性や耐熱性は満足されるものの、樹脂単独では寸法安定性が不十分であり、多層配線板の作成において波うち、反り等が発生し易いという問題があった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、200℃以下の熱圧着条件で接着でき、かつ耐熱性、誘電特性、寸法安定性に優れたプリプレグ及びこれを金属箔に熱圧着して得られる金属張積層板を提供することを目的とする。

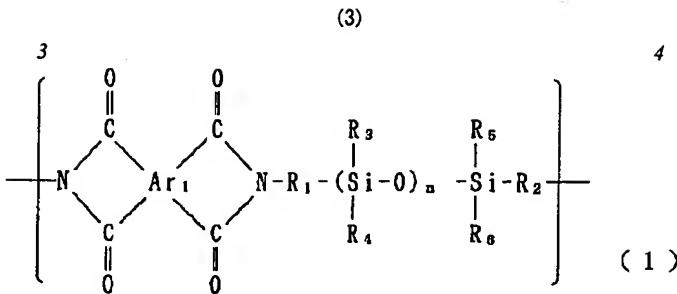
【0008】

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明は、直鎖型のポリイミド樹脂と熱硬化性樹脂からなる樹脂組成物を基材に含浸してなるプリント配線板用プリプレグ及びこれを金属箔に熱圧着して得られる金属張積層板である。

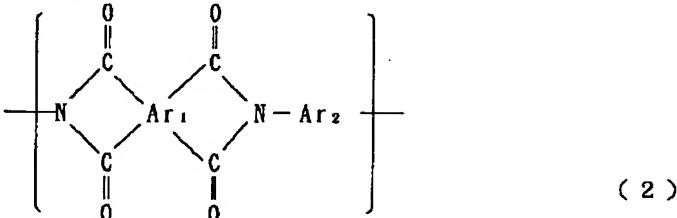
【0009】本発明の直鎖型のポリイミド樹脂は、芳香族テトラカルボン酸とジアミンから得られるポリイミド樹脂であればいずれでも良いが、好ましくは熱硬化性樹脂との樹脂組成物とした場合のガラス転移点が60～170℃の範囲にあるポリイミド樹脂である。樹脂組成物のガラス転移点が170℃を超えるものは、200℃以下の熱圧着条件において流動性が不足するため、回路面の凹凸への充填性が十分でなく、一方、60℃未満のものでは、接着性は良好であるが、耐熱性、耐薬品性が劣り好ましくない。

【0010】上記の観点で特に好ましいポリイミド樹脂としてはシリコーンユニットを有するシリコーン変性ポリイミド樹脂が挙げられる。シリコーン変性ポリイミド樹脂としては、下記一般式（1）

【化1】



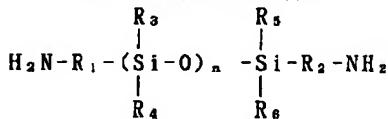
(但し、式中、 Ar_1 は 4 倍の芳香族基を示し、 R_1 及び R_2 は 2 倍の炭化水素基を示し、 $\text{R}_3 \sim \text{R}_6$ は炭素数 10 *す) 及び下記一般式 (2)
 1 ~ 6 の炭化水素基を示し、 n は 1 ~ 20 の整数を示 * 【化 2】



(但し、式中、 Ar_1 は 4 倍の芳香族基を示し、 Ar_2 は 2 倍の芳香族基を示す) で表される繰り返し単位を有するポリイミド樹脂である。

【0011】上記一般式 (1) 及び (2) で表される繰り返し単位を有するポリイミド樹脂は、ジアミノシロキサン及び芳香族ジアミンとテトラカルボン酸二無水物とを反応させることにより得られる。

【0012】テトラカルボン酸二無水物の具体例としては、3, 3', 4, 4' -ジフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4' -ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4' -ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、2, 2', 2, 3' -ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物が上げられる。他にテトラカルボン酸二無水物成分※



20 ※の一部として、3, 3', 4, 4' -ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 3', 4' -ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、ピロメリット酸二無水物、1, 4, 5, 8 -ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、1, 4, 5, 6 -ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、3, 4, 9, 10 -ペリレンテトラカルボン酸二無水物、3, 3, 6, 7 -アントラセンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 7, 8 -フェナントレンテトラカルボン酸二無水物、4, 4' - (ヘキサフルオロイソピリデン) フタル酸二無水物等が挙げられる。

30 【0013】ジアミノシロキサンとしては、下記一般式 (3)

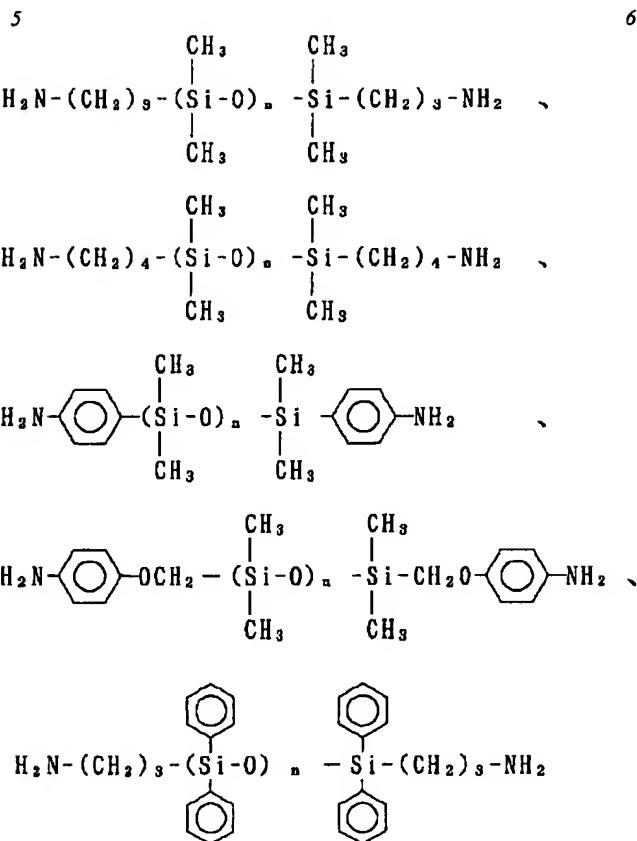
【化 3】

(3)

(但し、式中、 R_1 及び R_2 は 2 倍の炭化水素基を示し、 $\text{R}_3 \sim \text{R}_6$ は炭素数 1 ~ 6 の炭化水素基を示し、 n は 1 ~ 20 の整数を示す) で表されるジアミノシロキサ

ンが用いられる。具体例として、好ましくは

40 【化 4】



等が挙げられる。

【0014】これらのジアミノシロキサンの平均n数は、好ましくは1~20の範囲であり、より好ましくは5~15の範囲である。これらのジアミノシロキサンを用いてポリイミド樹脂中にシリコンユニットを導入することにより、加熱圧着時の流動性を与え、プリント基板回路面の凹凸への充填性を向上させることができる。

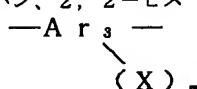
【0015】また、芳香族ジアミンの具体例としては、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、4, 4'-ジアミノジフェニルプロパン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、ベンジジン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルフィド、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、3, 3'-ジアミノジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 3'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノ-p-ターフェニル等が挙げられるが、有機溶剤に対する可溶性を向上させる目的で、2, 2-ビス(3-アミノフェノキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-アミノフェノキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-アミノフェノキシフェニル)スルホン、3, 3-ビス(3-アミノフェノキシフェニル)スルホン、3, 3-ビス(3-アミノフェノキシフェニル)スルホン、4, 4-ビス(4-アミノフェノキシフェニル)スルホン、2, 2-ビス(3-アミノフェノキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス(4-アミノフェノキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、1, 4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、4, 4-(p-フェニレンジイソプロピリデン)ビスアニリン、4, 4-(m-フェニレンジイソプロピリデン)ビスアニリン等の3つ以上の芳香族を有するジアミンを用いることができる。

*ミノフェノキシフェニル) プロパン、3, 3-ビス(3-アミノフェノキシフェニル)スルホン、4, 4-ビス(3-アミノフェノキシフェニル)スルホン、3, 3-ビス(3-アミノフェノキシフェニル)スルホン、4, 4-ビス(4-アミノフェノキシフェニル)スルホン、2, 2-ビス(3-アミノフェノキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス(4-アミノフェノキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、1, 4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、4, 4-(p-フェニレンジイソプロピリデン)ビスアニリン、4, 4-(m-フェニレンジイソプロピリデン)ビスアニリン等の3つ以上の芳香族を有するジアミンを用いることができる。

【0016】更に、上記芳香族ジアミンの一部に熱硬化性樹脂と反応性を有する官能基を有する下記一般式

(4)

【化5】



(5)

(但し、式中、Ar₃は3価又は4価の芳香族基を示し、Xは水酸基、アミノ基、カルボキシル基を示し、mは1又は2を示す) で表される芳香族ジアミンを配合することも可能である。

【0017】この芳香族ジアミンの例としては、2, 5-ジアミノフェノール、3, 5-ジアミノフェノール、4, 4'-(3, 3'-ジヒドロキシ)ジアミノビフェニル、4, 4'-(2, 2'-ジヒドロキシ)ジアミノ

ビフェニル、2, 2'-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラアミン、3, 3', 4, 4'-テトラアミノジフェニルエーテル、4, 4'-(3, 3'-ジカルボキシ)ジフェニルアミン、3, 3'-ジカルボキシ-4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル等が挙げられるが、特に好ましくは4, 4'-(3, 3'-ジヒドロキシ)ジフェニルアミン、4, 4'-(2, 2'-ジヒドロキシ)ジフェニルアミンである。これらの芳香族ジアミンを用いることにより加熱圧着時にエポキシ樹脂又はシアネット樹脂と反応し、架橋構造を形成するため、本発明の耐熱性プリプレグの接着強度、耐薬品性を更に向上させることができる。

【0018】シリコーン変性ポリイミド樹脂は上記ジアミノシロキサン及び芳香族ジアミンとテトラカルボン酸二無水物を溶媒中で反応させ、前駆体樹脂を生成した後、加熱閉環させることにより前記一般式(1)及び(2)で表される繰り返し単位を有するポリイミド樹脂を製造できる。このとき一般式(1)及び(2)で表される繰り返し単位の構成比が(1)/(2)=50/50~10/90の範囲であることが好ましい。一般式(1)で表される繰り返し単位の構成比が50未満であると、樹脂の流動性が不足し、回路面の凹凸への充填性が十分でない。また、それが90を越えると樹脂の耐熱性、耐薬品性が劣るほか、ドリル穴開け時のスマアの発生が著しく、得られたスルーホールの信頼性が乏しい。

【0019】直鎖型ポリイミド樹脂と同時に配合する熱硬化性樹脂としてはウレタン樹脂、ホルマール樹脂、マレイイミド樹脂、シアネット樹脂等、任意の熱硬化性樹脂が選択可能であるが、特に好ましくはエポキシ樹脂である。

【0020】熱硬化性樹脂としてエポキシ樹脂を用いた場合、直鎖型ポリイミド樹脂とエポキシ樹脂の配合割合はポリイミド70~99重量%、エポキシ樹脂1~30重量%の範囲であることが好ましい。この範囲で配合することによりポリイミド本来の特性を低下させることなく、接着性、耐熱性を向上させることができる。

【0021】エポキシ樹脂の例としては、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、フルオレンビスフェノール、4, 4'-ビフェノール、2, 2'-ビフェノール、ハイドロキノン、レゾルシン等のフェノール類、あるいはトリス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1, 1, 2, 2-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、フェノールノボラック、オクレゾールノボラック等の3価以上のフェノール類、4, 4'-ジグリシジルジアミノジフェニルメタン、1-グリシジルエーテル、3-ジグリシジルアミノベンゼン、1, 3-ジグリシジルジアミノメチルベンゼンが挙げられるが、難燃性が要求される用途にはテトラブロモビスフェノールA等のハロゲン化ビスフェノール類から誘導され

るグリシジルエーテル化物、臭素化ノボラックフェノールノボラックのポリグリシジルエーテルが好ましい。

【0022】また、上記エポキシ樹脂を使用する場合に硬化促進の目的でエポキシ樹脂硬化剤を配合することもできる。エポキシ樹脂硬化剤の例としては、フェノールノボラック、オクレゾールノボラック、フェノールレゾール、ジエチレントリアミン、無水ピロメリット酸、無水フタル酸が挙げられる。

【0023】上記各成分の他に必要に応じて、従来より公知の硬化促進剤、カップリング剤、無機質充填剤、織維質充填剤、顔料等を適宜配合しても良い。

【0024】本発明でいう基材としては、非導電性の無機材料又は有機材料を用いることができる。その例として石英ガラス、アスベスト等の無機質織維、ポリアミド、ポリエステル、ポリアクリル、ポリビニルアルコール、ポリイミド、フッ素樹脂等の有機質織維、木綿等の天然織維の織布、不織布、紙、マット等が挙げられるが、好ましくはガラス織維の織布、ポリアラミド織維の織布又は不織布である。

【0025】本発明のプリント配線板用プリプレグは、従来行われている溶剤を用いる乾式塗工方式で作製される。すなわち、樹脂溶液を基材に含浸させてから、溶剤を加熱乾燥除去することによりプリプレグとする。プリプレグ中の樹脂組成物と基材の含有重量比は任意に設定可能であるが、好ましくは30/70~80/20の範囲である。樹脂組成物の含有率が30%未満では回路への充填性が十分でなく、80%を越えると寸法安定性が低くなり、積層後に反り等が発生しやすくなり好ましくない。

【0026】また、プリプレグ成形工程で用いられる溶媒として代表的なものとしては、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジエチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジエチルアセトアミド、N, N-ジメチルメトキシアセトアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチル-2-ピロリドン等のアミド系溶媒、テトラヒドロフラン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジオキサン、ユーブチロラクトン、キシレノール、クロロフェノール、フェノール、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、トルエン、キシレン、メチルエチルケトン等のエーテル、アルコール系溶媒を挙げることができる。また、プリプレグ成形時の溶媒として、前記ポリイミド樹脂製造時に用いた溶媒をそのまま用いてもなんら差支えない。溶媒の乾燥温度としては溶媒の沸点以上の温度が好ましい。

【0027】シアネット樹脂の例としては、ビスフェノールAジシアネット、テトラメチルビスフェノールAジシアネット、ヘキサフルオロビスフェノールAジシアネット、4, 4'-(1, 3-フェニレン)ビス(1-メチ

ルエチリデン)] ジシアネート及びこれらのプレポリマー等が挙げられる。

【0028】このようにして得られたプリント配線板用プリプレグは、多層板用の接着シート、絶縁保護シート又は金属張積層板に用いることができる。金属張積層板の場合は本発明のプリント配線板用プリプレグを所定枚数積層して、必要に応じ片側あるいは両側に金属箔あるいは内層回路板を重ね、加熱加圧硬化する方法で金属張積層板が作製できる。

【0029】金属箔としては銅、アルミニウム、真鍮、ニッケル、クロム、鉄等の単独、合金、複合箔を用いることができる。また、加熱加圧硬化させる条件は温度が140～250℃の範囲が好ましく、圧力は20～80kg/cm²の範囲が好ましく、加圧時間は30～480分間の範囲が好ましい。温度、圧力、時間の範囲が上記範囲をはずれると金属張積層板の耐熱性が低下してしまう。

【0030】

【実施例】次に本発明を実施例によって説明するが、本発明はこれらの実施例によって限定されるものではない。なお、本実施例で用いた略号は以下の化合物を示す。

ODPA : 3, 3', 4, 4' -ジフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物

DSDA : 3, 3', 4, 4' -ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物

BTDA : 3, 3', 4, 4' -ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物

BPDA : 3, 3', 4, 4' -ビフェニルテトラカルボン酸二無水物

TMEG : エチレングリコールビストリメリテート酸二無水物

PSX-A : 平均分子量740のジアミノシロキサン

PSX-B : 平均分子量1240のジアミノシロキサン

PSX-C : 平均分子量2000のジアミノシロキサン

BAPP : 2, 2' -ビス(4-アミノフェノキシフェニル)プロパン

BAPSM : ビス(3-アミノフェノキシフェニル)スルホン

BisAM : 4, 4-(m-フェニレンジイソプロピリデン)ビスアニリン

BisAF-A : 2, 2-(4-アミノフェノキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン

o-DAP : 2, 5-ジアミノフェノール

o-HAB : 4, 4'-(3, 3'-ジヒドロキシ)ジアミノビフェニル

m-HAB : 4, 4'-(2, 2'-ジヒドロキシ)ジアミノビフェニル

POPA-A : 平均分子量230のポリオキシプロピレンジアミン

POPA-B : 平均分子量400のポリオキシプロピレンジアミン

DGEBA : ビスフェノールA型エポキシ樹脂(190g/eq)

o-CNB : o-クレゾールノボラック型エポキシ樹脂(275g/eq)

DGAPM : 4, 4' -ジグリシルジアミノジフェニルメタン(120g/eq)

BCNB : 臭素化フェノールノボラックのポリグリジルエーテル(200g/eq)

BADC : ビスフェノールAジシアネート

PNB : フェノールノボラック

2MZ : 2-メチルイミダゾール

【0031】実施例1

1000mlのセパラブルフラスコにODPA 37.14g(0.11モル)、N-メチル-2-ピロリドン200g及びジエチレングリコールジメチルエーテル200gを添加し、室温でよく混合した。次にPSX-A 31.56g(n=8.4, 0.035モル)を滴下ロートを用いて

20 滴下し、この反応溶液を攪拌下で氷冷し、BAPP 30.3g(0.075モル)を添加し、室温にて2時間攪拌し、ポリアミック酸を得た。このポリアミック酸溶液を190℃に昇温し、20時間加熱攪拌し、ジエチレングリコールジメチルエーテルと縮合水を共沸させながら閉環し、対数粘度0.9dl/gのポリイミド溶液を得た。

【0032】次に、得られたポリイミド溶液の固形分75重量部に対し、o-クレゾールノボラック型エポキシ樹脂(油化シェルエポキシ(株)製、エピコート180

30 H-65) 25重量部を配合し、更にN-メチル-2-ピロリドン20gを添加し、均一になるまで室温にて攪拌した。この樹脂溶液を0.60μm厚のガラスクロス(株)有沢製作所製、1080)に含浸させた後、温度180℃、速度3m/minで、溶剤除去するための乾燥を行い、プリプレグを得た。

【0033】このプリプレグについて熱重量測定装置TGAにより樹脂量の測定を行ったところ60%であった。プリプレグを100mm角に切断し、150℃にて20分間加熱における重量変化より揮発分を測定したところ0.4%であった。このプリプレグの熱機械分析TMAによるガラス転移点は125℃であり、室温からガラス転移点までの線膨張係数は10×10⁻⁶/℃であった。また、このプリプレグについて引張破断強度、引張弾性率、誘電率、誘電正接をJIS-C2330に基づいてそれぞれ測定した。結果を表2に示す。

【0034】このようにして得られたプリプレグを2枚のポリイミドフィルム(鐘淵化学(株)製、アピカル)に挟み、180℃、60分間、25kg/cm²の条件下で圧着試験を行ったところ、180°ピールテストによる接着強度は2.4kg/cmであった。また、同様

11

にして2枚の酸化処理した銅箔及び硫酸処理した銅箔に同一条件で熱圧着し、180°C ピールテストによる接着強度を測定したところ、それぞれ1.8 kg/cm²、1.2 kg/cm²であった。銅箔を同一条件にて熱圧着した後、300°Cの半田浴中に30秒間浸漬したのち、その接着状態を観察したが、ふくれ、剥がれ等は観察されず、良好な半田耐熱性を示した。プリプレグと銅箔(35 μm)を同一条件にて熱圧着し、寸法変化率を測定したところ、-0.02%であった。

【0035】また、本プリプレグと銅箔(35 μm)を220°C、30分間、40 kg/cm²の条件下で圧着して銅張積層板を作製したところ、反り、波打ち等は観察されなかつた。更に、この銅張積層板の銅箔を線幅0.1 mm、線間1 mmで回路加工し、本プリプレグを介してパターンを直交対面させて180°C、60分間、25 kg/cm²の条件下で圧着した後、回路への充填性を観察したが、ボイドや未充填部分は観察されず、良好な充填性を示した。

【0036】実施例2

1000 mlのセパラブルフラスコにDSDA 3.8.4 g(0.11モル)、ジメチルアセトアミド250 g及びm-キシレン150 gを添加し、室温で良く混合した。次にPSX-A 31.56 g(n=8.4, 0.035モル)を滴下ロートを用いて滴下し、この反応溶液を攪拌下で氷冷し、BAPP 30.3 g(0.075モル)を添加し、ポリアミック酸を得た。このポリアミック酸溶液を160°Cに昇温し、20時間加熱攪拌し、m-キシレンと縮合水を共沸させながら閉環し、対数粘度0.6 dl/gのポリイミド溶液を得た。

【0037】次に、得られたポリイミド溶液の固形分75重量部に対し、臭素化ノボラック型エポキシ樹脂(日本化薬(株)製、BREN-S)25重量部を配合し、更にジメチルアセトアミド15 gを添加し、均一になるまで室温にて攪拌した。この樹脂溶液を0.66 μm厚のアラミド不織布(Dupont(株)製; THERMOUNT E-220)に含浸させた後、温度160°C、速度3 m/minで、溶剤除去するための乾燥を行い、プリプレグを得た。

【0038】このプリプレグについて実施例1と同様に樹脂量、揮発分、ガラス転移点、引張破断強度、引張弾性率、線膨張係数、接着強度、はんだ耐熱性、寸法変化率、充填性の測定を行った。その物性を表2に示した。

【0039】実施例3~8

表1に示す組成で樹脂溶液を調製後、プリプレグを作成し、実施例1と同様の特性を測定した。その組成を表1に、その物性を表2に示した。

【0040】実施例9

1000 mlのセパラブルフラスコにTMEG 4.5.1 0 g(0.11モル)、N-メチル-2-ピロドン250 g及びm-キシレン150 gを添加し、室温で良く混

12

合した。次にPOPA-A 25.30 g(n=2.6, 0.11モル; テキサコケミカル(株)製)を攪拌下で氷冷しながら添加し、この反応溶液を室温にて2時間攪拌し、ポリアミック酸を得た。このポリアミック酸溶液を160°Cに昇温し、20時間加熱攪拌し、m-キシレンと縮合水を共沸させながら閉環し、対数粘度0.5 dl/gのポリイミド溶液を得た。

【0041】次に、得られたポリイミド溶液の固形分75重量部に対し、ビスフェノールA型エポキシ樹脂(油化シェルエポキシ(株)製、エピコート828)25重量部を配合し、更にN-メチル-2-ピロドン15 gを添加し、均一になるまで室温にて攪拌した。

【0042】この樹脂溶液を0.80 μm厚のガラスコロス((株)有沢製作所製; O808)に含浸させた後、温度160°C、速度3 m/minで、溶剤除去するための乾燥を行い、プリプレグを得た。

【0043】このプリプレグについて実施例1と同様に樹脂量、揮発分、ガラス転移点、引張破断強度、引張弾性率、線膨張係数、接着強度、はんだ耐熱性、寸法変化率、充填性の測定を行った。その物性を表2に示した。

【0044】比較例1

実施例1と同様の組成で樹脂溶液を調製後、この樹脂溶液をガラス板上に塗布し、乾燥してフィルム化し、接着剤フィルムとした。

【0045】この接着剤フィルムの熱機械分析TMAによるガラス転移点は115°Cであり、室温からガラス転移点までの線膨張係数は50 × 10⁻⁶/°Cであった。この接着剤フィルムについて引張破断強度、引張弾性率、誘電率、誘電正接、接着強度、半田耐熱性、充填性を実施例1と同様にして測定した。その結果を表3に示す。

【0046】また、この接着剤フィルムと銅箔を180°C、60分間、25 kg/cm²の条件下で熱圧着し、圧着前後の寸法変化率を測定したところ、-0.30%であり、銅箔側への反りが生じた。

【0047】比較例2

実施例2と同様の組成でポリイミド溶液を調製後、0.66 μm厚のポリアラミド不織布(Dupont社製; THERMOUNT E 220)に含浸させた後、温度160°C、速度3 m/minで、溶剤除去するための乾燥を行い、プリプレグを得た。このプリプレグについて実施例1と同様の特性を測定した。その特性を表3に示した。

【0048】比較例3

1000 mlのフラスコに臭素化ノボラック型エポキシ樹脂(日本化薬(株)製、BREN-S)50重量部、フェノールノボラック(群栄化学工業(株)製、PSM-4324)48重量部、2-メチルイミダゾール2重量部、メチルエチルケトン400重量部を添加し、室温にて2時間攪拌し、エポキシ樹脂溶液を調製した。

【0049】この樹脂溶液を0.60 μm厚のガラス

13

ロス（（株）有沢製作所製、1080）に含浸させた後、温度100°C、速度3m/minで、溶剤除去するための乾燥を行い、プリプレグを得た。

【0050】このプリプレグについて実施例1と同様の特性を測定した。その組成を表1に、その物性を表3に示した。
* 【表1】

14

* 【0051】比較例4~7

表1に示す組成で樹脂溶液を調製後、実施例1と同様にしてプリプレグを作成し、実施例1と同様の物性を測定した。その組成を表1に、その物性を表3に示した。

【0052】

【表1】

		ポリイミド樹脂 (wt%)			エポキシ樹脂 (wt%)	その他の添加剤 (wt%)	基材及び含膏率 (wt%)
		芳香族チオ 酸 (モル)	芳香族カミン (モル)	アミノシロキサン又 は脂肪族カミン (モル)			
実 施 例	1	7.5					
	ODPA 0.11	BAPP 0.075		PSX-A 0.035	o-CNB 25.0		ガラス布 40
	2	7.5					
	DSDA 0.11	BAPP 0.075		PSX-A 0.035	BCNB 25.0		アラミド不織布 45
	3	8.0					
	DSDA 0.11	BAPP 0.07	HAB 0.005	PSX-A 0.035	BCNB 25.0		ガラス布 42
	4	8.5					
	DSDA 0.11	m-BAPS 0.068		PSX-C 0.030	o-CNB 15.0	BADC 5.0	ガラス布 25
	5	8.0					
	BPDA 0.11	BisAM 0.07		PSX-A 0.035	DGAPM 5.0		ガラス布 50
比 較 例	6	8.0					
	BTDA 0.11	m-BAPS 0.08	HAB 0.005	PSX-A 0.040	DGEBA 20.0		アラミド不織布 65
	7	8.0					
	ODPA 0.11	BAPS 0.07	o-DAP 0.003	PSX-B 0.037	o-CNB 24.75	ジチルトリメチルアン 0.25	ガラス布 60
	8	7.5					
	DSDA 0.11	BAPP 0.07	HAB 0.005	PSX-A 0.035	BCNB 24.75	3-メトキシアブリトトリメチルアン 0.25	ガラス布 40
	9	7.5					
	TMEG 0.11			POPA-A 0.011	DGEBA 25.0		ガラス布 40
	1	7.5					
	ODPA 0.11	BAPP 0.075		PSX-A 0.035	o-CNB 25.0		なし
	2	7.5					
	DSDA 0.11	BAPP 0.070		PSX-A 0.035	o-CNB 50	CNB 48 2	ガラス布 45 42
	3						
	4	7.5					
	DSDA 0.11	BAPP 0.070		PSX-A 0.035	BCNB 25.0		ガラス布 15
	5	8.0					
	BTDA 0.12	m-BAPS 0.110	HAB 0.005	PSX-A 0.040	DGEBA 20.0		アラミド不織布 65
	6	10.0					
	ODPA 0.11	BAPP 0.04		PSX-A 0.070	o-CNB 25.0		ガラス布 45
	7	10.0					
	DSDA 0.11	BAPP 0.11			o-CNB 25.0		ガラス布 40

【0053】

【表2】

	実 施 例								
	1 ガラス 布	2 不織布	3 ガラス 布	4 ガラス 布	5 ガラス 布	6 不織布	7 ガラス 布	8 ガラス 布	9 ガラス 布
樹脂量	60	55	58	75	50	35	40	60	60
揮発分 (%)	0.4	0.9	0.6	0.9	0.6	1.1	1.2	0.7	0.5
燃入転移温度 (°C)	125	141	144	168	140	150	148	141	140
引張破断強度 (kg/mm²)	13.5	13.7	14.5	12.6	15.1	15.8	16.1	14.5	13.5
引張弹性率 (kg/mm²)	500	498	515	460	495	515	535	515	402
綾膨張係数 ($\times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$)	10	9	10	8	10	12	10	9	13
誘電率	3.1	2.9	3.1	3.0	3.1	3.3	3.2	2.9	3.4
誘電正接 ($\times 10^{-3}$)	3	2	2	2	2	3	3	2	5
接着強度 ¹⁾ (kg/cm)	1.8	1.5	1.7	1.4	1.5	1.9	1.8	1.8	1.7
接着強度 ²⁾ (kg/cm)	1.2	1.0	1.2	1.6	1.2	1.1	1.5	1.2	1.2
接着強度 ³⁾ (kg/cm)	2.4	2.4	2.2	2.6	2.4	2.6	2.6	2.4	2.3
N/V 耐熱性 ⁴⁾ (°C)	>300	>300	>300	>300	>300	>300	>300	>300	290
N/V 耐熱性 ⁵⁾ (°C)	280	290	300	290	300	300	290	300	270
充填性	○	○	○	○	○	○	○	○	○
寸法変化率 (%)	-0.02	-0.02	-0.02	-0.03	-0.03	-0.01	-0.01	-0.02	-0.05

(注) 1) 酸化処理編 対付 180° E-A強度

2) 硫酸処理編 対付 180° E-B強度

3) ポリイミドフィルム 対付 180° E-C強度

4) 半田浴 30秒間浸漬後 ひび、剥離、外観を検査

5) 40°C, 90%RH, 24時間吸湿後、半田浴 30秒間浸漬後、ひび、剥離、外観を検査

	比較例						
	1 なし	アミド 不織布	3 ガラス 布	4 ガラス 布	5 アミド 不織布	6 ガラス 布	7 ガラス 布
樹脂量	100	55	58	85	15	55	56
揮発分 (%)	0.8	1.1	1.2	1.1	1.3	1.0	1.2
ガラス転移温度 (°C)	115	160	120	135	158	55	210
引張破断強度 (kg/mm²)	6.9	14.5	11.5	10.5	25.6	10.0	30.4
引張弾性率(kg/mm²)	200	516	405	400	648	290	690
線膨張係数 (x10⁻⁵/°C)	50	9	42	35	8	18	7
誘電率	3.1	2.9	4.1	2.9	3.8	2.9	3.7
誘電正接 (x10⁻²)	3	2	15	2	10	3	9
接着強度 ¹⁾ (kg/cm)	1.8	0.4	2.1	1.5	0.7	1.4	<0.1
接着強度 ²⁾ (kg/cm)	1.2	0.4	0.9	1.0	0.5	1.2	0.1
接着強度 ³⁾ (kg/cm)	2.4	0.2	1.5	2.4	1.1	2.1	0.1
ハンド耐熱性 ⁴⁾ (°C)	>300	>300	250	>300	290	210	260
ハンド耐熱性 ⁵⁾ (°C)	280	290	220	290	260	<210	240
充填性	○	○	×	○	×	○	×
寸法変化率 (%)	-0.30	-0.05	-0.15	-0.18	-0.01	-0.25	-0.02

(注) 1) 酸化処理銅に対する 180° ピール強度

2) 硫酸処理銅に対する 180° ピール強度

3) ポリイミドフィルムに対する 180° ピール強度

4) 半田浴に 30秒間浸漬後ひずみ、外観を検査

5) 40°C, 90%RH, 24 時間吸湿後、半田浴に 30秒間浸漬後、ひずみ、外観を検査

【0055】

【発明の効果】本発明のプリント基板用プリプレグは、ポリイミド本来の優れた耐熱性、耐薬品性、電気特性を損なうことなく、200°C以下と従来のポリイミド系接着剤に比べ低温での熱圧着が可能であり、更に圧着硬化後の膨張係数が低く、誘電特性、寸法安定性に優れるという特徴を有する。従って、本発明によるプリント基板

30 用耐熱性プリプレグは多層プリント基板用接着剤、複合回路基板用接着剤、絶縁保護シート等に好適に用いることができる。また、本発明のプリント基板用耐熱性プリプレグの片面或いは両面に金属箔を張り合わせることにより、上記特性を備えた金属張積層板に用いることができる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6

H 05 K 1/03

識別記号 庁内整理番号

6 1 0 N 7511-4 E

F I

技術表示箇所